

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshihiko YANO, et al.

GAU:

SERIAL NO: 09/866,692

EXAMINER:

FILED: May 30, 2001

FOR: PHOSPHOR MULTILAYER AND EL PANEL

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-142024	MAY 11, 2001
JAPAN	2000-303719	OCTOBER 3, 2000
JAPAN	2000-303718	OCTOBER 3, 2000
JAPAN	2000-206652	JULY 7, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

J. Derek Mason, Ph.D.
Registration No. 35,270



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

F091345 6

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 5月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-142024

出 願 人

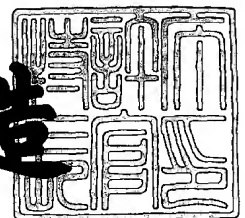
Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

2001年 6月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3054294

【書類名】 特許願

【整理番号】 2001P093

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 矢野 義彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 大池 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-206652

【出願日】 平成12年 7月 7日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-303719

【出願日】 平成12年10月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

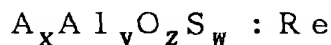
【発明の名称】 蛍光体薄膜その製造方法、および E L パネル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 母体材料が酸化物であるアルカリ土類アルミネートを主成分とし、この母体材料にイオウを含有し、

さらに発光中心となる元素を含有する蛍光体薄膜。

【請求項 2】 下記式で表される請求項 1 の蛍光体薄膜。



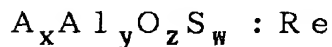
[但し、Re は希土類元素を表し、A は Mg、Ca、Sr、および Ba から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $x = 1 \sim 5$ 、 $y = 1 \sim 15$ 、 $z = 3 \sim 30$ 、 $w = 3 \sim 30$ である。]

【請求項 3】 前記含有するイオウ元素と、母体材料の酸素元素とのモル比率を、 $S / (S + O)$ と表したときに $0.01 \sim 0.5$ である請求項 1 または 2 の蛍光体薄膜。

【請求項 4】 $1.5 \leq y / x \leq 3.0$ である請求項 2 の蛍光体薄膜。

【請求項 5】 さらに、 $S / (S + O) = 0.7 \sim 0.9$ である請求項 4 の蛍光体薄膜。

【請求項 6】 下記式で表される蛍光体薄膜。



[但し、Re は希土類元素を表し、A は Mg、Ca、Sr、および Ba から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $x = 1 \sim 5$ 、 $y = 1 \sim 15$ 、 $z = 3 \sim 30$ 、 $w = 3 \sim 30$ 、かつ $5 \leq y / x \leq 7$ である。]

【請求項 7】 前記発光中心 Re は Eu、Tb および Sm のいずれかである請求項 1 ～ 6 のいずれかの蛍光体薄膜。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかの蛍光体薄膜を有する E L パネル。

【請求項 9】 母体材料前駆体としてイオウと発光中心とを含有する硫化物薄膜を形成した後、

酸化雰囲気中でアニール処理を行い酸素を導入して蛍光体薄膜を得る請求項 1 ～ 7 のいずれかの蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 1 0】 請求項 1 の蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、

真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを配置して酸素ガスを導入し、

これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と酸素ガスを結合させて薄膜を得る蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 の蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、

真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを配置して硫化水素ガスを導入し、

これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、

基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素ガスを結合させて硫化物蛍光体薄膜を得、

その後、酸化雰囲気中でアニール処理を行う蛍光体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機 E L 素子に用いられる酸化物発光層に関し、特に発光層に用いられる蛍光体薄膜とこれを用いた E L パネルに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、小型または、大型軽量のフラットディスプレイとして、薄膜 E L 素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガンを添加した硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を用いたモノクロ薄膜 E L ディスプレイは図 2 に示すような薄膜の絶縁層 2、4 を用いた 2 重絶縁型構造で既に実用化されている。図 2 において、基板 1 上には所定パターンの下部電極 5 が形成されていて、この下部電極 5 上に第 1 の絶縁層 2 が形成されている。また、この第 1 の絶縁層 2 上には、発光層 3、第 2 の絶縁

層 4 が順次形成されるとともに、第 2 の絶縁層 4 上に前記下部電極 5 とマトリクス回路を構成するように上部電極 6 が所定パターンで形成されている。

【 0 0 0 3 】

さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV 用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜 EL ディスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の 3 原色に発光する EL 用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不適当とされている。青色発光蛍光体は、母体材料として SrS 、発光中心として Ce を用いた $\text{SrS} : \text{Ce}$ や $\text{ZnS} : \text{Tm}$ 、赤色発光蛍光体としては $\text{ZnS} : \text{Sm}$ 、 $\text{CaS} : \text{Eu}$ 、緑色発光蛍光体としては $\text{ZnS} : \text{Tb}$ 、 $\text{CaS} : \text{Ce}$ などが候補であり研究が続けられている。

【 0 0 0 4 】

これらの赤色、緑色、青色の 3 原色に発光する蛍光体薄膜は発光輝度、効率、色純度に問題があり、現在、カラー EL パネルの実用化には至っていない。特に、青色は、 $\text{SrS} : \text{Ce}$ を用いて、比較的高輝度が得られてはいるが、フルカラーディスプレイ用の青色としては、輝度が不足し、色度も緑側にシフトしているため、さらにより青色発光層の開発が望まれている。

【 0 0 0 5 】

これらの課題を解決するため、特開平 7 - 1 2 2 3 6 4 号公報、特開平 8 - 1 3 4 4 4 0 号公報、信学技報 E I D 9 8 - 1 1 3、19 - 2 4 ページ、および *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 38、(1999) pp. L1291-1292 に述べられているように、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ や、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 等のチオガレートまたはチオアルミネート系の青色蛍光体が開発されている。これら、チオガレート系蛍光体では、色純度の点では問題ないが、輝度が低く、特に多元組成であるため、組成の均一な薄膜を得難い。組成制御性の悪さによる結晶性の悪さ、イオウ抜けによる欠陥の発生、不純物の混入などによって、高品質の薄膜が得られず、そのため輝度が上がらないと考えられている。特に、チオアルミネートは組成制御性に困難を極める。

【 0 0 0 6 】

フルカラー E L パネルを実現する上では、青、緑、赤用の蛍光体を、安定に、低コストで実現する蛍光体材料、作製プロセス蛍光体が必要であるが、上記したように蛍光体薄膜の母体材料や発光中心材料の化学的あるいは物理的な性質が、個々の材料により異なっているために、蛍光体薄膜の種類によって、製造方法が異なる。一つの材料で高輝度を得るための製膜方法とすると、他の色の蛍光体薄膜の高輝度が実現できないため、フルカラーの E L パネルの製造工程を考えると、複数種類の製膜装置が必要になってしまい、製造工程は一層複雑になり、パネルの製造コストが高くなる。

【 0 0 0 7 】

また、上記した青、緑、赤、の E L 蛍光体薄膜の E L スペクトルは、すべてブロードであり、フルカラー E L パネルに用いる場合には、パネルとして必要な、R G B をフィルタを用いて、E L 蛍光体薄膜の E L スペクトルから切り出さなければならない。フィルタを用いると製造工程が複雑になるばかりか、最も問題なのは、輝度の低下である。フィルタを用いて R G B を取り出すと、青、緑、赤、の E L 蛍光体薄膜の輝度は、1 0 ～ 5 0 % のロスがでるため、輝度が低下し、実用にならない。

【 0 0 0 8 】

上記に示した問題を解決するために、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に発光する赤、緑、青の蛍光体薄膜材料および、同一の製膜手法や製膜装置を用いて高い輝度を得ることが可能となる、化学的あるいは物理的な性質が類似した、蛍光体母体材料や発光中心材料が求められていた。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラー E L 用の R G B に適した蛍光体薄膜とその製造方法および E L パネルを提供することである。

【 0 0 1 0 】

また、フルカラー E L パネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキが少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することが可能な蛍光体薄膜とその製造方

法およびELパネルを提供することである。

【0011】

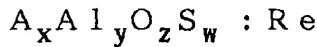
【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記(1)～(11)のいずれかの構成により達成される。

(1) 母体材料が酸化物であるアルカリ土類アルミネートを主成分とし、この母体材料にイオウを含有し、

さらに発光中心となる元素を含有する蛍光体薄膜。

(2) 下記式で表される上記(1)の蛍光体薄膜。



[但し、Reは希土類元素を表し、AはMg、Ca、Sr、およびBaから選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $x=1\sim5$ 、 $y=1\sim15$ 、 $z=3\sim30$ 、 $w=3\sim30$ である。]

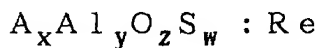
(3) 前記含有するイオウ元素と、母体材料の酸素元素とのモル比率を、 $S/(S+O)$ と表したときに0.01～0.5である上記(1)または(2)の蛍光体薄膜。

(4) $1.5 \leq y/x \leq 3.0$ である上記(2)の蛍光体薄膜。

(5) さらに、 $S/(S+O)=0.7\sim0.9$

である上記(4)の蛍光体薄膜。

(6) 下記式で表される蛍光体薄膜。



[但し、Reは希土類元素を表し、AはMg、Ca、Sr、およびBaから選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $x=1\sim5$ 、 $y=1\sim15$ 、 $z=3\sim30$ 、 $w=3\sim30$ 、かつ $5 \leq y/x \leq 7$ である。]

(7) 前記発光中心ReはEu、TbおよびSmのいずれかである上記(1)～(6)のいずれかの蛍光体薄膜。

(8) 上記(1)～(7)のいずれかの蛍光体薄膜を有するELパネル。

(9) 母体材料前駆体としてイオウと発光中心とを含有する硫化物薄膜を形成した後、

酸化雰囲気中でアニール処理を行い酸素を導入して蛍光体薄膜を得る上記（１）～（７）のいずれかの蛍光体薄膜の製造方法。

（１０） 上記（１）の蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって

、
真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを配置して酸素ガスを導入し、

これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と酸素ガスを結合させて薄膜を得る蛍光体薄膜の製造方法。

（１１） 上記（１）の蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって

、
真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを配置して硫化水素ガスを導入し、

これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、

基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素ガスを結合させて硫化物蛍光体薄膜を得、

その後、酸化雰囲気中でアニール処理を行う蛍光体薄膜の製造方法。

【0012】

【作用】

本発明は、同一の製膜手法として、反応性蒸着法を用いて、化学的あるいは物理的に安定な酸化物を用いた化合物材料を合成した結果得られた発明であり、得られた蛍光体薄膜は赤から青までの広範囲にわたる様々な色の発光を放射するようになる。

【0013】

本発明の蛍光体薄膜は、母体材料として、酸化物のアルカリ土類アルミネートを用いものである。アルカリ土類アルミネート薄膜をＥＬ用の薄膜蛍光体として、検討した例はない。推測するに、アルカリ土類アルミネートは、結晶化薄膜を得がたく、ＥＬ発光する蛍光体薄膜として利用できなかったためと考えられる。

アルカリ土類アルミネートは、PDP用あるいは、蛍光ランプ用に検討されている。炭酸バリウムなどのBa原料とアルミナなどのAl原料およびEuを添加して1100℃から1400℃で焼成し、粉体を合成することにより、PDP用あるいは、蛍光ランプ用の青色蛍光体として用いられている。

【0014】

先ず発明者らは、バリウムアルミネートをEL用の薄膜蛍光体として薄膜化した。得られた薄膜を用いて、EL素子を作製したが、所望の発光を得ることができなかった。次に、1100℃でアニールすると、ようやくEL発光が観察された。しかしながら、 2cd/m^2 と低輝度で、EL素子のパネル応用するためには、高輝度化とプロセス温度の低減が必要であった。

【0015】

この結果を踏まえて、この系の蛍光体薄膜において研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、バリウムアルミネート母体材料にイオウを添加することにより、飛躍的に輝度が上がることを発見した。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の蛍光体薄膜は、酸化物であるアルカリ土類アルミネート母体材料にイオウを含有し、さらに発光中心として希土類元素を添加したものである。

【0017】

本発明の蛍光体薄膜に用いるアルカリ土類アルミネートは、アルカリ土類をAとすると、 $A_5Al_2O_8$ 、 $A_4Al_2O_7$ 、 $A_2Al_2O_5$ 、 Al_2O_3 、 Al_4O_7 、 $A_4Al_{14}O_{25}$ 、 Al_8O_{13} 、 $Al_{12}O_{19}$ があり、母体材料としてはこれらの単体または2種以上を混合してもよいし、明確な結晶構造を有しない非晶質状態となってもよい。

【0018】

本発明の蛍光体薄膜は、上記母体材料に対してさらにイオウを含有し、

組成式 $A_xAl_yO_zS_w : Re$

[但し、Reは希土類元素を表し、AはMg、Ca、Sr、およびBaから選ば

れた少なくとも一つの元素を表す。]

で表されるものであることが好ましい。

上記式において、 x 、 y 、 z 、 w は、元素A、Al、O、Sのモル比を表す。

x 、 y 、 z は、好ましくは

$$x = 1 \sim 5$$

$$y = 1 \sim 1.5$$

$$z = 3 \sim 3.0$$

$$w = 3 \sim 3.0$$

である。

【0019】

イオウは、アルカリ土類アルミネート母体材料に、母体材料の酸素に対する原子比で、 $S / (S + O)$ と表したとき、 $0.01 \sim 0.95$ 、特に $0.01 \sim 0.5$ の範囲内で含有することが好ましい。すなわち、上式では、 $w / (z + w)$ の値が $0.01 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.3$ 、特に $0.03 \sim 0.15$ であることが好ましい。

【0020】

上記Aで表される元素のうちBaが最も好ましく、AがBaであるとき、Baの含有量はAlに対する原子比で、 Al / Ba と表したとき、 $5 \sim 7$ となる範囲が好ましい。

【0021】

また、特に上記式において、 $w / (z + w)$ の値が $0.7 \sim 0.9$ 、好ましくは $0.75 \sim 0.85$ のとき、上記元素Aと元素Alとの原子比 Al / A が $1 \sim 3$ 、好ましくは $1.5 \sim 3.0$ 、特に $2.0 \sim 2.5$ の範囲となっているとよい。

【0022】

イオウは、蛍光体薄膜EL発光輝度を飛躍的に高める効果がある。アルカリ土類アルミネートにイオウが添加されると、この母体材料の成膜時または、成膜後のアニール等の後処理時に結晶化が促進され、添加された希土類が化合物結晶場内で有効な遷移を有し、高輝度な発光が得られるものと考えられる。

【 0 0 2 3 】

発光素子には、発光時間の経過と共に輝度が劣化する寿命が存在する。酸素とイオウの混在する組成は、寿命特性を向上させ、輝度の劣化を防止する。母体材料が純粋な硫化物と比較して、酸素との化合物が混合することにより空気中で安定になる。これは、膜中の硫化物成分を安定な酸化物成分が大気から保護するためと考えられる。従って、発明者らの検討によれば、硫化物と酸化物の組成の間には、上記最適値が存在する。

【 0 0 2 4 】

母体材料中のイオウと酸素の含有量は、原料組成で調整してもよいし、薄膜形成後にアニール処理を行い、その条件を調節することでも調整してもよい。

【 0 0 2 5 】

発光中心として含有される元素 R e は、M n, C u 等の遷移金属元素、希土類金属元素、P b、および B i から選択される 1 種または 2 種以上の元素を挙げることができる。希土類は、少なくとも S c、Y、L a、C e、P r、N d、G d、T b、H o、E r、T m、L u、S m、E u、D y、Y b から選択されるが、青色蛍光体としては、E u、緑色蛍光体としては、C e、T b、H o、赤色蛍光体としては、S m、Y b、N d が好ましい。これらのなかでも母体材料との組み合わせで E u、T b、S m が好ましく、E u が最も好ましい。添加量は、アルカリ土類原子に対して 0. 5 ～ 1 0 原子% 添加することが好ましい。

【 0 0 2 6 】

このような蛍光体薄膜を得るには、例えば、以下の反応性蒸着法によることが好ましい。ここでは、バリウムアルミネート：E u 蛍光体薄膜を例にとり説明する。

【 0 0 2 7 】

E u を添加したバリウムアルミネートペレットを作製し、H₂S ガスを導入した真空槽内でこのペレットを E B 蒸着させればよい。ここで H₂S ガスは、イオウ添加に用いている。

【 0 0 2 8 】

その他、多元反応性蒸着法に用いる方法も可能である。

【 0 0 2 9 】

例えば、Eu を添加した酸化バリウムペレット、アルミナペレット、 H_2S ガスを用いた 2 元反応性蒸着。または、Eu を添加した硫化バリウムペレット、アルミナペレット、ガスを用いない 2 元真空蒸着。Eu を添加した酸化バリウムペレット、アルミナペレット、 H_2S ガスを用いた 2 元反応性蒸着。Eu を添加した硫化バリウムペレット、アルミナペレット、ガスを用いない 2 元真空蒸着。Eu を添加した酸化バリウムペレット、硫化アルミニウムペレット、ガスを用いない 2 元真空蒸着。Eu を添加した硫化バリウムペレット、硫化アルミニウムペレット、 O_2 ガスを用いた 2 元反応性蒸着等の方法が好ましい。

【 0 0 3 0 】

特に、真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを配置して酸素ガス (O_2) を導入し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と酸素ガスを結合させて薄膜を得る方法が好ましい。

【 0 0 3 1 】

さらに、アニール処理と組み合わせて、バリウムチオアルミネート薄膜を得た後、酸素中または空気中などの酸化雰囲気中でアニールをすることによる方法が好ましい。たとえば、Eu を添加した硫化バリウムペレット、硫化アルミニウムペレット、硫化水素 (H_2S) ガスを用いた 2 元反応性蒸着等の方法で薄膜を得た後、空気中でアニールを行う。アニールの条件としては、酸素濃度が大気雰囲気以上の酸化性雰囲気中で、好ましくは $500^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 、特に $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ の範囲の温度で行うとよい。

【 0 0 3 2 】

特に、真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを配置して硫化水素ガスを導入し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素ガスを結合させて硫化物蛍光

体薄膜を得、その後酸化性雰囲気中でアニールを行って薄膜を得る方法が好ましい。

【 0 0 3 3 】

添加するEuは、金属、フッ化物、酸化物または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、適当な添加量となるように原料の組成を調整する。

【 0 0 3 4 】

蒸着中の基板温度は、室温～600℃、好ましくは、100℃～300℃とすればよい。基板温度が高すぎると、母体材料の薄膜表面の凹凸が激しくなり、薄膜中にピンホールが発生し、EL素子に電流リークの問題が発生してくる。また、薄膜が褐色に色づいたりもする。このため、上述の温度範囲が好ましい。

【 0 0 3 5 】

形成された酸化物蛍光薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、例えばX線回折により行うことができる。結晶性を上げるためには、できるだけ基板温度を高温にする。また、薄膜形成後の真空中、N₂ 中、Ar 中、S 蒸気中、H₂S 中、空气中、酸素中等でのアニールも効果的である。

【 0 0 3 6 】

発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100～2000nm、特に150～700nm程度である。

【 0 0 3 7 】

蒸着時の圧力は好ましくは $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) である。特にイオウを添加ためのH₂Sガス、酸化を促進するための酸素ガスの導入量は、共に調整して $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$ Pa ($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr) とするとよい。圧力がこれより高くなると、Eガンの動作が不安定となり、組成制御が極めて困難になってくる。H₂Sガス、または酸素ガスの導入量としては、真空系の能力にもよるが5～200SCCM、特に10～30SCCMが好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、必要により蒸着時に基板を移動、または回転させてもよい。基板を移動、回転させることにより、膜組成が均一となり、膜厚分布のバラツキが少なくなる。

【 0 0 3 9 】

基板を回転させる場合、基板の回転数としては、好ましくは 1 0 回/min 以上、より好ましくは 1 0 ~ 5 0 回/min、特に 1 0 ~ 3 0 回/min 程度である。基板の回転数が速すぎると、真空チャンバーへの導入時にシール性などの問題が発生しやすくなる。また、遅すぎると槽内の膜厚方向に組成ムラが生じ、作製した発光層の特性が低下してくる。基板を回転させる回転手段としては、モータ、油圧回転機構等の動力源と、ギア、ベルト、プーリー等を組み合わせた動力伝達機構・減速機構等を用いた公知の回転機構により構成することができる。

【 0 0 4 0 】

蒸発源や基板を加熱する加熱手段は所定の熱容量、反応性等を備えたものであればよく、例えばタンタル線ヒータ、シースヒータ、カーボンヒータ等が挙げられる。加熱手段による加熱温度は、好ましくは 1 0 0 ~ 1 4 0 0 °C 程度、温度制御の精度は、1 0 0 0 °C で ± 1 °C、好ましくは ± 0 . 5 °C 程度である。

【 0 0 4 1 】

本発明の発光層を形成するための装置の構成例の一つを図 1 に示す。ここでは、硫化アルミニウムと硫化バリウムを蒸発源とし、酸素を導入しつつ、S 添加バリウムアルミネート : E u を作製する方法を例にとる。図において、真空層 1 1 内には、発光層が形成される基板 1 2 と、E B 蒸発源 1 4 , 1 5 が配置されている。

【 0 0 4 2 】

硫化アルミニウムと硫化バリウムの蒸発手段となる E B (エレクトロンビーム) 蒸発源 1 4 , 1 5 は、発光中心の添加された硫化バリウム 1 4 a および硫化アルミニウム 1 5 a が納められる” るつぼ ” 4 0 , 5 0 と、電子放出用のフィラメント 4 1 a , 5 1 a を内蔵した電子銃 4 1 , 5 1 とを有する。電子銃 4 1 , 5 1 内には、ビームをコントロールする機構が内蔵されている。この電子銃 4 1 , 5 1 には、交流電源 4 2 , 5 2 およびバイアス電源 4 3 , 5 3 が接続されている。

電子銃41、51からは電子ビームがコントロールされ、交互に、あらかじめ設定したパワーで、発光中心の添加された硫化バリウム14aおよび硫化アルミニウム15aを所定の比率で蒸発させることができる。一つのEガンで多元同時蒸着を行う蒸着方法は、多元パルス蒸着法といわれるものである。

【0043】

真空槽11は、排気ポート11aを有し、この排気ポートからの排気により、真空槽11内を所定の真空度にできるようになっている。また、この真空槽11は、酸素ガスや硫化水素ガスを導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

【0044】

基板12は基板ホルダー12aに固定され、この基板ホルダー12aの固定軸12bは図示しない回転軸固定手段により、真空槽11内の真空度を維持しつつ、外部から回転自在に固定されている。そして、図示しない回転手段により、必要に応じて所定の回転数で回転可能なようになっている。また、基板ホルダー12aには、ヒーター線などにより構成される加熱手段13が密着・固定されていて、基板を所望の温度に加熱、保持できるようになっている。

【0045】

このような装置を用い、EB蒸発源14、15から蒸発させた硫化バリウム蒸気と硫化アルミニウム蒸気とを基板12上に堆積、導入した酸素と結合させ、S添加酸化物蛍光層が形成される。そのとき、必要により基板12を回転させることにより、堆積される発光層の組成と膜厚分布をより均一なものとすることができる。なお、上記例ではEB蒸発源を2つ用いる場合を示して説明したが、蒸発源はEB蒸発源に限定されるものではなく、用いる材料や条件により抵抗加熱蒸発源等の他の蒸発源を用いてもよい。

【0046】

以上述べたように、本発明の蛍光薄膜材料および蒸着による製造方法、によると、高輝度に発光する蛍光体薄膜が容易に形成可能となる。

【0047】

本発明の発光層3を用いて無機EL素子を得るには、例えば、図2に示すよう

な構造とすればよい。基板 1、電極 5、6、厚膜絶縁層 2、薄膜絶縁層 4 のそれぞれの間には、密着を上げるための層、応力を緩和するための層、反応を防止する層、など中間層を設けてもよい。また厚膜表面は研磨したり、平坦化層を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

【 0 0 4 8 】

図 2 は、本発明の発光層を用いた無機 E L 素子の構造を示す一部断面斜視図である。図 2 において、基板 1 上には所定パターンの下部電極 5 が形成されていて、この下部電極 5 上に厚膜の第 1 の絶縁層（厚膜誘電体層）2 が形成されている。また、この第 1 の絶縁層 2 上には、発光層 3、第 2 の絶縁層（薄膜誘電体層）4 が順次形成されるとともに、第 2 の絶縁層 4 上に前記下部電極 5 とマトリクス回路を構成するように上部電極 6 が所定パターンで形成されている。

【 0 0 4 9 】

基板として用いる材料は、厚膜形成温度、および E L 蛍光層の形成温度、E L 素子のアニール温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が 6 0 0 ℃ 以上、好ましくは 7 0 0 ℃ 以上、特に 8 0 0 ℃ 以上の基板を用い、その上に形成される発光層等の機能性薄膜により E L 素子が形成でき、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、ガラス基板やアルミナ (Al_2O_3)、フォルステライト ($2MgO \cdot SiO_2$)、ステアタイト ($MgO \cdot SiO_2$)、ムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、ベリリア (BeO)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化シリコン (SiN)、炭化シリコン ($SiC + BeO$) 等のセラミック基板、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板を挙げることができる。これらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスが好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【 0 0 5 0 】

また、このほかに、石英、熱酸化シリコンウエハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造が好ましい。

【 0 0 5 1 】

誘電体厚膜材料（第 1 の絶縁層）としては、公知の誘電体厚膜材料を用いるこ

とができる。さらに比較的誘電率の大きな材料が好ましい。

【0052】

例えばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材料を用いることができる。

【0053】

誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。また比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率 ϵ としては、好ましくは $\epsilon = 100 \sim 10000$ 程度である。膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0054】

絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 厚の膜が比較的容易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

【0055】

印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適当に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

【0056】

薄膜絶縁層（第2の絶縁層）の構成材料としては、例えば酸化シリコン（ SiO_2 ）、窒化シリコン（ SiN ）、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、チタン酸鉛（ PbTiO_3 ）、PZT、ジルコニア（ ZrO_2 ）、シリコンオキシナイトライド（ SiON ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ニオブ酸鉛、PMN-PT系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは $50 \sim 1000 \text{ nm}$ 、特に $100 \sim 500 \text{ nm}$ 程度である。

【0057】

電極（下部電極）は、少なくとも基板側または第1の誘電体内に形成される。

厚膜形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の1種または2種以上の通常用いられている金属電極を用いればよい。

【0058】

また、上部電極となる他の電極層は、通常、発光を基板と反対側から取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が好ましい。透明電極は、基板が透明であれば、発光光を基板側から取り出すことが可能なため下部電極に用いてもよい。この場合、 ZnO 、 ITO などの透明電極を用いることが特に好ましい。 ITO は、通常 In_2O_3 と SnO とを化学量論組成で含有するが、 O 量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対する SnO_2 の混合比は、1～20質量%、さらには5～12質量%が好ましい。また、 IZO での In_2O_3 に対する ZnO の混合比は、通常、12～32質量%程度である。

【0059】

また、電極は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多結晶シリコン($p-Si$)であっても、アモルファス($a-Si$)であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0060】

電極は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、 B 、 P 、 As 、 Sb 、 Al 等が挙げられ、これらのなかでも、特に B 、 P 、 As 、 Sb および Al が好ましい。ドーパントの濃度としては0.001～5at%程度が好ましい。

【0061】

これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

【 0 0 6 2 】

電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $0.003 \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ である。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは $50 \sim 2000\ \text{nm}$ 、特に $100 \sim 1000\ \text{nm}$ 程度である。

【 0 0 6 3 】

以上、本発明の発光層を無機EL素子に応用する場合について説明したが、本発明の蛍光体薄膜を用いることが可能な素子であれば他の形態の素子、赤、青、緑に発光する素子を用いればディスプレイ用のフルカラーパネルに応用することができる。

【 0 0 6 4 】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

〔実施例 1〕

図 1 に本発明の製造方法に用いることができる蒸着装置の一例を示す。ここでは、2 ポイントコントロールガンに代わりEガン 2 台を用いた。

【 0 0 6 5 】

Eu を 5 mol% 添加した Ba S 粉を入れた EB 源 1 5、 Al_2S_3 粉を入れた EB 源 1 4 を酸素を導入した真空槽 1 1 内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、 400°C に加熱し、回転させた基板上に薄膜を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、基板上に成膜される膜の成膜速度で $1\ \text{nm}/\text{sec}$ になるように調節した。このとき酸素ガスを $20\ \text{SCCM}$ 導入した。薄膜形成後 900°C の真空中で 10 分間アニールした。

【 0 0 6 6 】

Si 基板上に形成した、 $\text{Ba}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{S}_w$: Eu 薄膜を蛍光 X 線分析により組成分析した結果、原子比で $\text{Ba} : \text{Al} : \text{O} : \text{S} : \text{Eu} = 7.40 : 19.18 : 70.15 : 2.90 : 0.36$ であった。

【 0 0 6 7 】

さらに、この発光層を用いた図 2 の構造の EL 素子を作製した。

基板、厚膜絶縁層とも同じ材料である BaTiO_3 系の誘電体材料誘電率 5000 のものを用い、下部電極として Pd 電極を用いた。作製は、基板のシートを作製し、この上に下部電極、厚膜絶縁層をスクリーン印刷してグリーンシートとし、同時に焼成した。表面は、研磨し、 $30\mu\text{m}$ 厚の厚膜第一絶縁層付き基板を得た。

【0068】

この上に、上記と同様にして、蛍光体薄膜（発光層）を 300nm 形成した。

【0069】

さらに、第二絶縁層薄膜を蛍光体薄膜上に形成した。第二絶縁層薄膜には、 Ta_2O_5 を用い、膜厚 200nm の Ta_2O_5 膜を形成した。第二絶縁層薄膜の上に ITO 酸化物ターゲットを用い RF マグネトロンスパッタリング法により、基板温度 250°C で、膜厚 200nm の ITO 透明電極を形成し、EL 素子を完成した。

【0070】

得られた EL 素子の電極に 1kHz のパルス幅 $50\mu\text{s}$ の電界を印加することにより、 $200\text{cd}/\text{m}^2$ の青色発光輝度が再現良く得られた。輝度－電圧特性を図 3 に、発光スペクトルを図 4 に示す。

【0071】

<実施例 2>

実施例 1 において、希土類金属として、Eu に代えて Tb を用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。この場合緑の発光が得られた。

【0072】

<実施例 3>

実施例 1 において、希土類金属として、Eu に代えて Sm を用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。この場合赤色の発光が得られた。

【0073】

<実施例 4>

実施例 1 において、アルカリ土類金属として、Ba に代えて、あるいはこれと共に Mg、Ca、Sr の 1 種または 2 種以上をそれぞれ用いたところ、ほぼ同様

な結果が得られた。

【0074】

<実施例5>

図1の蒸着装置の一例に代えて、ここでは、1台のEBガンと抵抗加熱セル1台を用いた。

【0075】

Euを5 mol%添加したBaS粉を入れたEB源15、 Al_2S_3 粉を入れた抵抗加熱源(14)を真空槽11内に設け、 H_2S を導入し、それぞれの源より同時に蒸発させ、400℃に加熱し、回転させた基板上に薄膜を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、得られる薄膜で1 nm/secになるように調節した。このとき H_2S ガスを10 SCCM導入した。薄膜形成後750℃の空气中で10分間アニールし $Ba_xAl_yO_zS_w$:Eu薄膜を得た。

【0076】

同様にSi基板上に形成した、 $Ba_xAl_yO_zS_w$:Eu薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比でBa:Al:O:S:Eu=8.27:18.09:65.57:7.83:0.24であった。

【0077】

さらに、この発光層を用いた図2の構造のEL素子を作製した。基板、厚膜絶縁層とも同じ材料である $BaTiO_3$ 系の誘電体材料誘電率5000のものを、下部電極としてPd電極を用いた。作製は、基板のシートを作製し、この上に下部電極、厚膜絶縁層をスクリーン印刷してグリーンシートとし、同時に焼成した。表面は、研磨し、30 μ m厚の厚膜第一絶縁層付き基板を得た。

【0078】

この上に、上記と同様にして、蛍光体薄膜(発光層)を300nm形成した。

【0079】

さらに、第二絶縁層薄膜を蛍光体薄膜上に形成した。第二絶縁層薄膜には、 Ta_2O_5 を用い、膜厚200nmの Ta_2O_5 膜を形成した。第二絶縁層薄膜の上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板

温度 2 5 0℃で、膜厚 2 0 0 nm の I T O 透明電極を形成し、E L 素子を完成した。

【 0 0 8 0 】

得られた E L 素子の電極に 1 k Hz のパルス幅 5 0 μ S の電界を印加することにより、2 5 0 cd/m² の青色発光輝度が再現良く得られた。

【 0 0 8 1 】

< 実施例 6 >

実施例 5 において、A l / B a 比の異なる蛍光体薄膜を作成し、実施例 5 と同様にして駆動した。A l / B a 比と青色発光の色度、つまり x、y との関係を図 5 に示す。

【 0 0 8 2 】

図 5 から明らかなように、A l / B a 比が 3 以上の範囲、特に 5 ～ 7 の範囲で青色の色純度の高い E L 発光が得られていることがわかる。

【 0 0 8 3 】

< 実施例 7 >

実施例 5 において、酸素とイオウ量の異なる蛍光体薄膜を作製し、実施例 5 と同様にして駆動した。

【 0 0 8 4 】

図 6 に膜中の酸素－イオウ量と素子の輝度との関係を示す。図 6 から明らかなように、S / (O + S) 比が 0 . 7 ～ 0 . 9 の範囲で青色の輝度の高い E L 発光が得られていることがわかる。

【 0 0 8 5 】

酸素－イオウ量は、アニール温度、雰囲気、湿度等の条件を変化させることにより変化し、これにより種々の蛍光体薄膜が得られる。ここで、各素子の組成は輝度評価後に素子断面を E D S (エネルギー分散型 X 線分析 : E D X とも称する) 法により分析し、酸素、S、A l、および B a の組成を得た。A l / B a 比は 2 ～ 3 であった。

【 0 0 8 6 】

また、S / (S + O) 比が本発明範囲である 0 . 7 7 9 のものと、酸素を殆ど

含有しない $S / (S + O) = 0.985$ の素子の輝度劣化について比較した。劣化特性の評価にあたり、素子に 6 kHz の交流電圧を印加した。 $S / (S + O) = 0.985$ の素子では、40 時間後の発光輝度が初期輝度の 15 % 以下にまで低下したのに対し、 $S / (S + O) = 0.779$ の素子では初期輝度の 66 % と劣化が非常に少なかった。これにより、酸素とイオウの両方が適当に含まれる素子では、寿命特性が大幅に改善され、実用レベルの使用が可能であることが明らかとなった。

【0087】

以上のように本発明の蛍光体薄膜は、発光の劣化が少なく、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に発光する赤、緑、青の蛍光体薄膜材料および、同一の製膜手法や製膜装置を用いて高い輝度を得ることが可能となる。

【0088】

また、化学的あるいは物理的な性質が類似した、蛍光体母体材料や発光中心材料を用いることにより、フルカラー EL パネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキ少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することを可能とすることができる。

【0089】

また、このような薄膜を用いた EL 素子は、発光特性に優れ、特に、多色 EL 素子やフルカラー EL 素子を形成する際、再現良く発光層を製造することができ、実用的価値が大きい。

【0090】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラー EL 用の RGB に適した蛍光体薄膜、その製造方法、および EL パネルを提供することができる。

【0091】

また、フルカラー EL パネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキ少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することが可能な蛍光体薄膜その製造方法、EL パネルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法が適用可能な装置、または本発明の製造装置の構成例を示す概略断面図である。

【図 2】

本発明の方法、装置により製造可能な無機 EL 素子の構成例を示す一部断面図である。

【図 3】

実施例 1 の EL パネルの輝度－電圧特性を示したグラフである。

【図 4】

実施例 1 の EL パネルの発光スペクトルを示したグラフである。

【図 5】

実施例 6 における $A1/Ba$ 比と青色発光の色度、つまり x 、 y との関係を示したグラフである。

【図 6】

実施例 7 における酸素－イオウ含有量と青色発光の輝度との関係を示したグラフである。

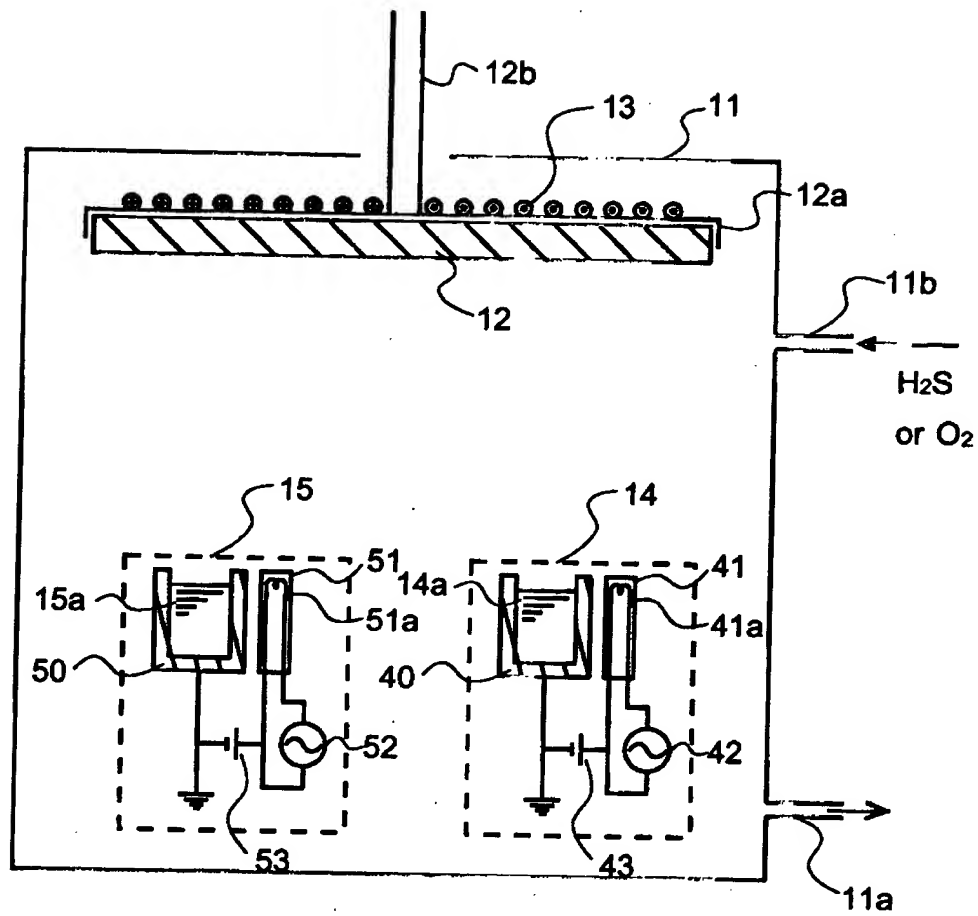
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第 1 の絶縁層（誘電体層）
- 3 蛍光体薄膜（発光層）
- 4 第 2 の絶縁層（誘電体層）
- 5 下部電極
- 6 上部電極（透明電極）
- 1 1 真空槽
- 1 2 基板
- 1 3 加熱手段
- 1 4 K－セル
- 1 5 EB 蒸発源

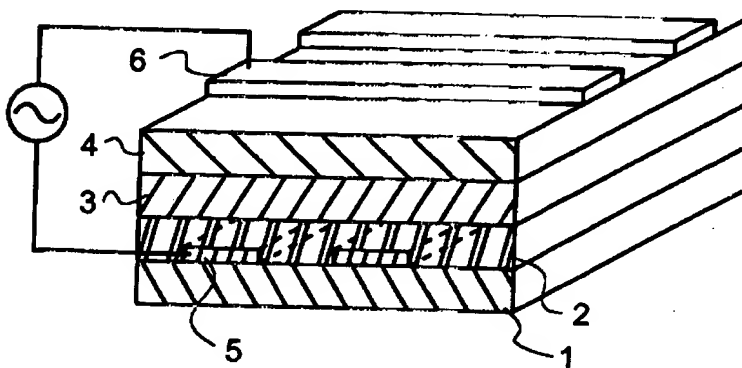
特 2 0 0 1 - 1 4 2 0 2 4

【書類名】 図面

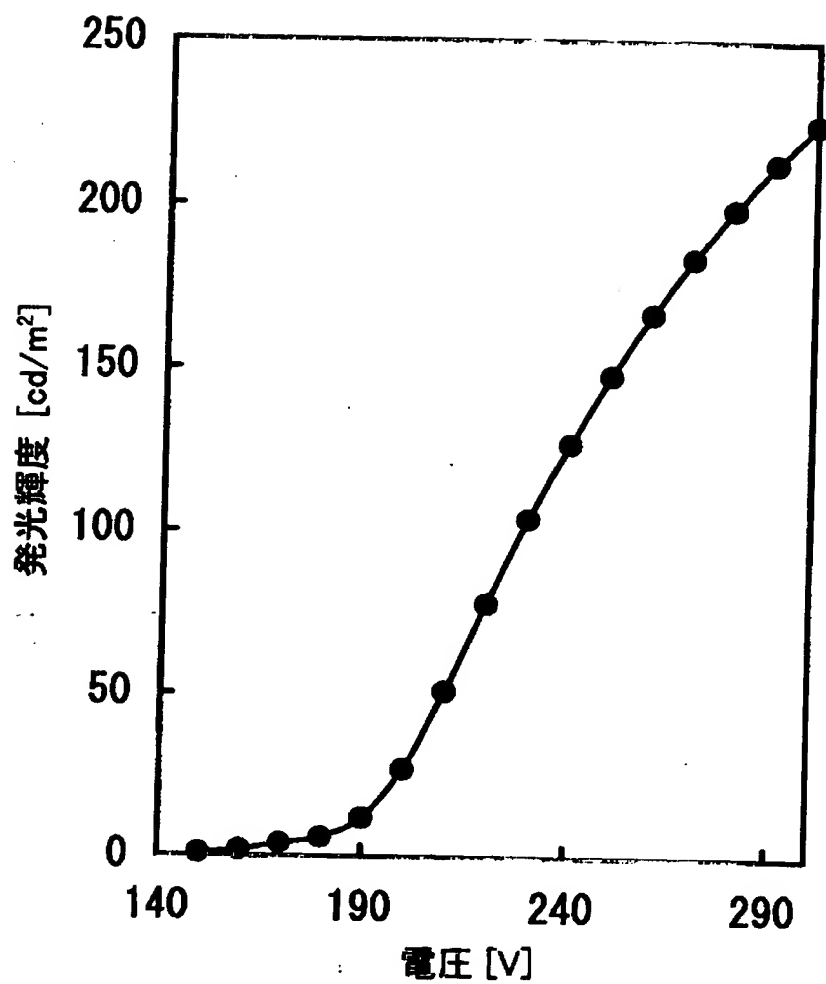
【図 1】



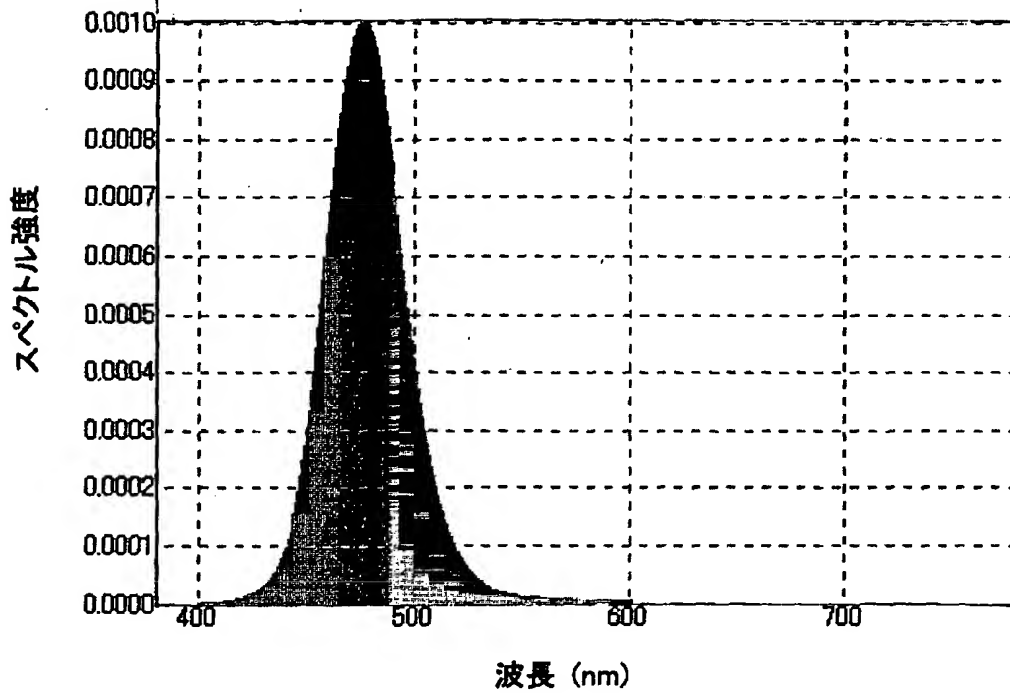
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

